

MANUFACTURE OF PERMANENT MAGNET ALLOY

Publication number: JP60100638 (A)

Publication date: 1985-06-04

Inventor(s): KAWANA KENICHI; TANIGAWA SHIGEO; UCHIDA KIMIHO; SATOU TAKAYOSHI; TAWARA KAZUNORI

Applicant(s): HITACHI METALS LTD

Classification:

- **international:** C22C1/04; B22F1/00; B22F3/00; C22C19/07; C22C1/04; B22F1/00; B22F3/00; C22C19/07; (IPC1-7): B22F1/00; B22F3/00; C22C1/04; C22C19/07

- **European:**

Application number: JP19830208785 19831107

Priority number(s): JP19830208785 19831107

Abstract of JP 60100638 (A)

PURPOSE: To obtain a product alloy having superior magnetic characteristics by specifying a reduction diffusion reaction when a Cu substituted R₂Co₁₇ type permanent magnet alloy having a specified composition is manufactured by a direct reduction diffusion process. CONSTITUTION: When a permanent magnet alloy represented by a formula R(Co_{1-x-y-z}Fe_xCu_yM_z)A (where R is one or more kinds of rare earth elements such as Sm, Ce and Pr, M is one or more among Si, Ti, Zr, Mn, V, Nb, Cr, Mo and Hf, 0.01<x<0.40, 0.02<y<0.25, 0.005<z<0.15, and 6<A<8.5) is manufactured, the oxides of said rare earth elements (R) are mixed with metallic Co, Fe and M powders or partially or entirely oxidized Co, Fe and M and Ca and/or CaH₂ as a reducing agent.; The mixture is heated to 1,100-1,300 deg.C to cause a reduction diffusion reaction, and the resulting reaction product is washed in cold water at <20 deg.C until the amount of residual Ca is reduced to <0.3wt%. Thus, the desired permanent magnet alloy is obtd.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-100638

⑫ Int.Cl.⁴

C 22 C 1/04
 B 22 F 1/00
 3/00
 C 22 C 19/07

識別記号

庁内整理番号

6441-4K
 6441-4K
 6441-4K
 7821-4K

⑬ 公開 昭和60年(1985)6月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 永久磁石合金の製造方法

⑮ 特 願 昭58-208785

⑯ 出 願 昭58(1983)11月7日

⑰ 発明者 川名憲一	熊谷市三ヶ尻5200番地	日立金属株式会社熊谷工場内
⑰ 発明者 谷川茂穂	熊谷市三ヶ尻5200番地	日立金属株式会社熊谷工場内
⑰ 発明者 内田公穂	熊谷市三ヶ尻5200番地	日立金属株式会社熊谷工場内
⑰ 発明者 佐藤隆善	熊谷市三ヶ尻5200番地	日立金属株式会社熊谷工場内
⑰ 発明者 田原一憲	熊谷市三ヶ尻5200番地	日立金属株式会社熊谷工場内
⑰ 出願人 日立金属株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号	

明細書

発明の名称 永久磁石合金の製造方法

特許請求の範囲

1. R_{(CO_{1-x-y-z}Fe_xCu_yM_z)A} (但し、R: Sm, Ce, Pr等の希土類^{金属}の1種又は2種以上の組み合せ、M: Si, Ti, Zr, Mn, V, Nb, Cr, Mo, Hfの群から選ばれた1種又は2種以上の組み合せ、0.01 ≤ x ≤ 0.40, 0.02 ≤ y ≤ 0.25, 0.005 ≤ z ≤ 0.15, 6 ≤ A ≤ 8.5で表わされる組成を有する永久磁石合金の製造方法において、前記希土類金属の酸化物とCo, Fe, M金属粉またはこれら金属粉の一部ないしは全部の酸化物とCaおよびCaH₂の少なくとも1種類からなる還元剤を混合し、得られた混合物を1100~1300℃の範囲の温度で加熱して還元拡散反応を行なわしめ、得られた反応生成物を20℃以下の冷水中で洗滌し残存Ca量を0.3wt%以下とすることを特徴とする永久磁石合金の製造方法。

2. 1150~1200℃の温度範囲で加熱して還元拡散

反応を行なわしめることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の永久磁石合金の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明はCu置換型R₂CO₁₇系の希土類金属間化合物からなる永久磁石合金の製造方法に関する。

希土類コバルト金属間化合物は希土類金属の含有量により種々のRCO相(以下Rは希土類金属を表わす)を形成することはよく知られているが、現在実用化されているのはRCO₅系およびR₂CO₁₇系永久磁石である。

RCO₅系永久磁石(例えば特開昭46-6503号、同46-6504号および同46-6505号の各公報参照)は、最初に実用化され保磁力(iHc)は高いが(一般的に10KOe以上)、残留密度(Br)^{磁束}および最大エネルギー積[(BH)_{max}]の点で難点がある。

一方R₂CO₁₇系永久磁石は残留密度および最大エネルギー積が25MGoe以上の中ものが開発され、その用途が拡大している。

この R_2CO_{17} 系永久磁石にも種々の組成の知られているが（例えば特開昭50-111599号、同52-115000号、同56-156734号、同57-128905号の各公報参照）、特に $R(Co_{1-x-y-z}Fe_xCu_yMz)A$ （但し、R:Sm、Ce、Pr等の希土類金属の1種又は2種以上の組合せ、M:Si、Ti、Zr、Mn、V、Nb、Cr、Mo、Hfの群から選ばれた1種又は2種以上の組合せ、 $0.01 \leq x \leq 0.40$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.005 \leq z \leq 0.15$ 、 $6 \leq A \leq 8.5$ ）で表わされる組成を有する永久磁石（特公昭55-50100号公報参照）は高性能（実験室的には30MGoe程度の最大エネルギー率が得られる）を有することが知られている。

このような R_2Co_{17} 系永久磁石合金の製造方法としては、希土類金属、Co、Fe等の合金成分の純金属を原料とし、高周波溶解し、ついで金型に鋳造し、そして得られた合金インゴットの粉碎、磁場中成形、焼結、溶体化処理および時効処理を行なうのが一般的である。

る製造方法を提供することである。

本発明の永久磁石合金の製造方法は、 $R(Co_{1-x-y-z}Fe_xCu_yMz)A$ （但し、R:Sm、Ce、Pr等の希土類金属の1種又は2種以上の組み合せ、M:Si、Ti、Zr、Mn、V、Nb、Cr、Mo、Hfの群から選ばれた1種又は2種以上の組み合せ、 $0.01 \leq x \leq 0.40$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.005 \leq z \leq 0.15$ 、 $6 \leq A \leq 8.5$ ）で表わされる組成を有する永久磁石合金の製造方法において、前記希土類磁石の酸化物とCo、Fe、M金属粉またはこれらの一部ないしは全部の酸化物とCaおよび CaH_2 の少なくとも1種類からなる還元剤を混合し、得られた混合物を1100～1300℃の温度範囲で加熱して還元拡散反応を行なわしめ、得られた反応生成物を20℃以下の冷水中で洗滌し最終生成物 R_2Co_{17} 合金中の残存Ca量を0.3wt%以下とすることを特徴としている。

以下本発明の詳細をCu置換型 Sm_2Co_{17} 系永久磁石を製造する例に基いて説明する。

島崎
しかしして希土類金属は、一般的に効果であることから上述した溶解法では原料コストが高く、このことが製造コストを上げる大きな要因となっている。そこで溶解法の上記欠点を改善するために安価な（純金属の約1/4以下）希土類酸化物を原料として還元剤（Ca、 CaH_2 、Mgが一般的）を用いて、Co、Feその他の金属成分と拡散反応により合金化させる直接還元拡散法が提案されている（例えば特公昭49-7296号、同53-16798号、同55-30575号および同27602号の各公報参照）。しかしながら従来の直接還元拡散法では、特開昭54-102271号公報に記載されているように RCO_5 系等の2元系永久磁石については高周波溶解法により製造した場合と同等の磁気特性を得られるものの、Cu置換型 R_2Co_{17} 系永久磁石においては、高周波溶解法によるものより磁気特性が劣っている等の問題があった。

本発明の目的は、上述の従来技術の問題点を解消し、低コストでかつ磁気特性の優れたCu置換型 R_2Co_{17} 系永久磁石合金を得ることができ

まず希土類金属酸化物（例えば Sm_2O_3 ）とFe、Co、Cu、M(Si、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、Mo、Hfのうち1種又は2種以上）金属粉又はこれら金属粉の一部もしくは全部の酸化物と還元剤（例えばCa）を所定量秤量し、V型混合機等の公知の混合機中に投入して十分に攪拌^{攪拌}混合する。次に混合物を反応容器中にセットし、1100～1300℃の範囲の温度で還元拡散反応（以下R/D反応という）させる。

R/D反応が順調に進行した場合には、本工程において、希土類金属酸化物および金属酸化物は還元剤により還元され、相互拡散により合金化されてケーキ状の反応生成物が形成される。第1図は、本反応過程をCa、 Sm_2O_3 、Fe、CuおよびCoを用いて示差熱分析(DTA)で調べたものである。800℃近傍に図中aで示すようにCaの融点に相当する吸熱ピークが認められ、液相状態のCaが Sm_2O_3 を還元（ $Sm_2O_3 + 3Ca \rightarrow 2Sm + 3CaO$ ）することによる発熱ピークbが830～900℃に認められる。このよう

にして還元された Sm が、 Fe 、 Co 、 Cu と相互拡散することにより、略 900°C 以上で、僅かな吸熱反応 C を伴いながら Sm - Co - Fe - Cu の合金化へと拡散反応が進行していくことがわかる。一方、図中に d および e で示すように低温側で僅かな発熱反応が見られるが、この反応は Cu と Ca との間に Ca - Cu 系の低融点合金が一部生成するためであり、これらのピークは例えば Hansen 、 Constitution of Binary Alloys 中に記載の Ca - Cu 二元系状態図の結果と良く対応している。この Ca - Cu 合金の一端は目的とする多元系合金から、 Cu 含有量を減少させることになる。従って、目的とする合金の Cu 含有量によっても異なるが、出発時に配合する Cu 量は、合金の化学量論組成に対し、 1.05 ~ 1.5 倍程度増加することにより、目的とする合金成分を得ることができる。

また第 1 図から明らかなように 1000°C 以上の温度でおれば拡散反応は進行するが、その反応を十分に行なわしめるためには 1100°C 以上（好ましく

H₂ + 15.33 Kcal なる反応により発熱を伴う。

一方、 CaO は水に対して難溶性物質として知られ 20°C の溶解度が 0.126g / 100g 水であり、しかもその溶解度は、温度に対して逆比例の関係にあり、 90°C においては約 0.06g / 100g 水と 20°C での固溶度の半分以下に低下する。従って、 CaO を効果的に排出するためには、発熱を防止し、水洗を行なうことが必要である。

本発明の洗浄方法においては、洗浄槽と冷却槽を別途に設け、洗浄水を連続的に循環させるか、あるいは、洗浄槽自体を例えは氷水あるいは冷媒装置等により直接冷却することにより、洗浄水を常時 20°C 以下に、コントロールすることが必要である。このような洗浄水の温度のコントロールにより、 CaO のハイドロオキサイド化とその水への固溶をスムーズに進行させることができ、従来多大の時間と労力が必要とした洗浄工程の能率を著しく改善することが可能となり、しかも従来の水洗方法においては、 0.3 ~ 0.5wt% 残存していた Ca 量を 0.3wt% 以下に低減することが

は 1150°C 以上）で加熱する必要がある。すなわち Sm₂O₃ から生成する Sm (金属) の融点は 1052°C であることから、 1000°C の加熱温度では還元された Sm は固相状態で他の金属元素 (Co 、 Fe 、 Cu) と拡散する。これに対して加熱温度が 1100°C 以上では、 Sm の融点より十分に高いため Sm は液相状態になって他の金属粒子の表面を濡らして、拡散反応は十分に進行する。ただし加熱温度はあまり高くても拡散反応の進行にはほとんど変化がないので、 1300°C 以下（好ましくは 1250°C 以下）の温度で十分である。還元拡散反応を行なうための保持時間は 1 ~ 5h の範囲が適当である。

上記の R / D 反応後得られたケーキ状の生成物は所望の合金成分と共に生成した CaO および余剰の Ca を含んでいるので、これら不要成分を除去する必要がある。そこで反応生成物を水を入れた洗浄容器中に投入して、上記不要成分を Ca(OH)₂ として排出する。

しかしてこの水洗の過程においては、上記の Ca の水酸化物の生成時に Ca + H₂O ⇌ Ca(OH)₂

可能となつた。更に上記不要成分 CaO の除去を容易ならしめるためには、反応生成物はあらかじめ粉碎してから水洗することが望ましい。その理由は前記 Ca + H₂O → Ca(OH)₂ なる反応をスムーズに行わせること及び生成 Ca(OH)₂ の水への溶解度は粗粒と細粒では若干異なる（例えは 10°C で粗粒 0.125g / 100g H₂O 、細粒 0.138g / 100g H₂O ）からである。そして水洗後酸洗いして残存する微量な Ca - Cu 合金、 Ca(OH)₂ 等を溶解排除して水洗により中和し、乾燥および微粉碎を行い、所望の合金粉末が得られる。

この合金粉末を用いることにより、通常の工程を経て溶解・鋳造法によって得られたものと同等もしくはそれ以上の磁気特性を有する Cu 置換型 R₂Co₁₇ 系永久磁石合金が得られる。例えは上記合金粉末を金型に充填し、 5 ~ 20K Oe の磁場中で 2 ~ 10ton / cm² の圧力を加えて圧縮成形し、得られた成形体を Ar 、 He 、 Xe 、 Kr 等の不活性ガス又は水素ガス雰囲気中、もしくは真

空中 ($10^{-2} \sim 10^{-6}$ Torr) で $1150 \sim 1250^\circ\text{C}$ の温度で焼結する。次に焼結体を $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で $0.5 \sim 4$ 時間保持して溶体化処理を行ない、しかる後油または水等の冷却媒体中に投じて急冷し、そして $800 \sim 950^\circ\text{C}$ の温度で $0.5 \sim 4$ h 保持後 $0.3 \sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$ で 400°C まで冷却し、そこで保持して時効処理を行なう。

以下本発明の比較例および実施例を説明するが、本実施例により本発明の範囲が限定されるものではない。

比較例

$\text{Sm}_{130.2}\text{g}$ 、 $\text{Co}_{251.0}\text{g}$ 、 $\text{Fe}_{70.0}\text{g}$ 、 $\text{Cu}_{40.0}\text{g}$ 、 $\text{Zr}_{9.0}\text{g}$ の各金属を精秤後、アーカ溶解炉セットを行ない、 10 mmHg にまで脱気した後、 Ar 雰囲気下で溶解をおこなった。得られたインゴットを粉碎した後合金粉の組成分析をおこなったところ、第1表に示すように目標組成に相当する磁石合金を得た。

第1表

	Sm	Co	Fe	Cu	Zr
目標値	26.0	50.2	14.0	8.0	1.8
分析値	25.9	50.3	14.0	7.9	1.8

(単位：重量 %)

実施例 1.

Sm_2O_3 151.0g 、 $\text{Co}_{251.0}\text{g}$ 、 $\text{Fe}_{70.0}\text{g}$ 、 $\text{Zr}_{9.0}\text{g}$ 、 Cu_{44}g 、 $\text{Ca}_{88.0}\text{g}$ の各粉末を精秤し、V型混合機で混合した。なお、 Ca および Cu は、それぞれ目標とする化学量論組成の 1.3倍および 1.1倍配合した。次で、 Ar 雰囲気中において、試料 A、試料 B ともに 1160°C で 2h、R/D 反応を同時におこなった。反応後得られたケーキを試料 Bにおいては、水 (25°C) 5L に対し約 4.5Kg の氷を入れた洗浄バケツ中に投入し、所定時間スターにより攪拌混合した。その時の水温は約 16°C であった。一方試料 A においては温水 10L (80°C) を入れた洗浄バケツ中で所定時間混合し、水洗いを行なった。この操作を各々数回繰り返した後乾燥し、得られた合金粉の組成分析をおこな

ったところ、第2表に示すように水温約 16°C で洗浄した場合には目標組成に相当する磁石合金を得たが、水温 80°C の場合には Ca が 0.7% も母合金中に残存した。

第2表

	Sm	Co	Fe	Cu	Zr	Ca
目標値	26.0	50.2	14.0	8.0	1.8	0
試料 A	25.5	50.1	14.1	7.92	1.73	0.7
試料 B	25.9	50.3	14.1	7.93	1.77	0.25

(単位：重量 %)

上記比較例および実施例で得られた磁石合金を平均粒径約 $3.7\text{ }\mu\text{m}$ の粒子に微粉碎後、 $5 \sim 20\text{ K}\text{o}$ の磁場中（横磁場）で約 $2 \sim 5\text{ ton/cm}^2$ の圧力でプレス成形し、 H_2 雰囲気中で $1150 \sim 1250^\circ\text{C}$ $\times 0.5 \sim 4\text{h}$ の条件で焼結し、熱処理 ($1140 \sim 1200^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 4\text{h}$ 保持しついで油冷して溶体化処理を行なった後 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ まで昇温し、その温度で $0.5 \sim 4\text{h}$ 保持し、ついで $0.3 \sim 3^\circ\text{C}$ 保持して時効処理を行なった）を行なって焼結磁石を作成し、磁気特性を比較したところ、第3表に示すように、水温 16°C で洗浄した合金試料では、従来の高価な

希土類金属を出発原料として使用する溶解、鋳造法に比較して何ら遜色のない磁気特性を得ることができた。しかしながら、水温 80°C で洗浄した試料では磁気特性は、特に Br 値において著しく低下した。

第3表

	Br (G)	IHC (Oe)	$(BH)_{\max}$ (MG Oe)
溶解・鋳造法	10800	7050	27.3
試料 A (水温 80°C)	10200	6800	24.2
試料 B (水温 16°C)	10800	7080	27.4

実施例 2.

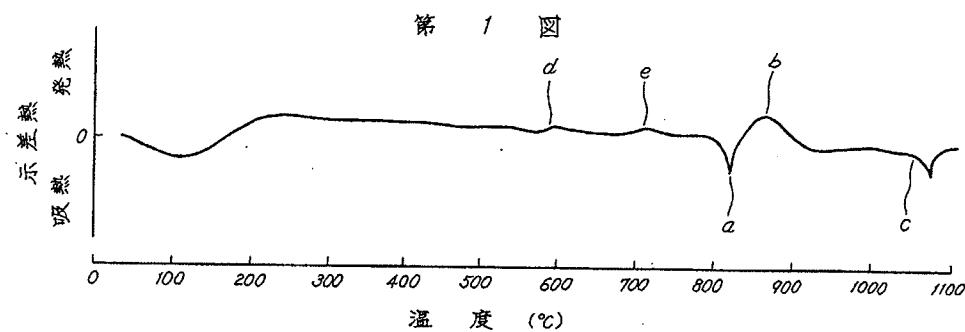
最終目標組成が $\text{Sm}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.08}\text{Hf}_{0.02}$ となるよう、 Sm_2O_3 粉末、 Fe 、 Co 、 Cu 、 Hf 粉末を秤量し、 Sm_2O_3 を還元し得る化学量論 Ca 量の 1.1倍の Ca 量を秤量し、V型混合機にて、 N_2 雰囲気中で 30 min 混合後、 1200°C で水素中にて、3時間 R/D 反応を行なった。R/D 反応により得られたケーキ状生成物 70 Kg を第2図に示す容量約 100 L の洗

槽中に投入した。一方、上記洗浄槽2と連結した、冷凍槽（容量 300ℓ）1に約 5℃に冷却された洗浄水を準備し、5℃に冷却された冷却水を約 30ℓ/min で洗浄槽2と冷凍槽1間を循環させながら、2時間洗浄し、洗浄後、洗浄槽中の合金粉を乾燥し、残存する Ca 量を分析した結果は 0.25wt % であった。なお、第2図において、1は冷凍槽、2は洗浄槽、3、3'は攪拌翼、4はモーター、5、6はバルブ、7は循環ポンプ、8はSUS製フィルタである。更に上記乾燥した合金粉を pH 4の酸性溶液中で 30min 搅拌しながら洗浄した後、水洗し、pH が 6~8 の範囲となるまで乾燥し、Ca 量を分析したところ、0.2wt % であった。このようにして得られた原料粉を N₂ 雰囲気中で乾式粉碎し、磁界中で成形し、実施例1と同様の条件で焼結、熱処理を施して、磁気特性を測定したところ、r10900G、IHc6900 Oe、(BH)_{max} 28.5 MG Oe なる優れた磁気特性が得られた。

図面の簡単の説明

第1図は Sm₂O₃-Co-Fe-Cu-Ca による /D 法の示差分析結果を示す図である。第2図は本発明の実施例2で用いた、洗浄装置の概略図である。

出願人 日立金属株式会社



第2図

